

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 1 6 日
Date of Application:

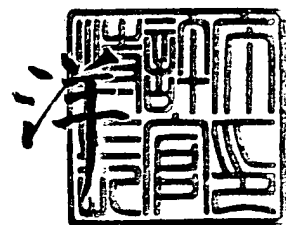
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 0 9 9 0 4
Application Number:
ST. 10/C) : [J P 2 0 0 4 - 0 0 9 9 0 4]

願 人 独 立 行 政 法 人 科 学 技 術 振 興 機 構
Applicant(s):


2 0 0 5 年 3 月 1 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 2 2 1 8 8



【書類名】 特許願
【整理番号】 NP03492-NT
【提出日】 平成16年 1月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B81C 1/00
B82B 3/00
【発明者】
【住所又は居所】 北海道札幌市東区北 8 条東 1 丁目 1 - 2 5 - 1 0 1 4
【氏名】 三澤 弘明
【発明者】
【住所又は居所】 徳島県徳島市八万町柿谷 1 2 番地 シャンポロー林 2 0 7 号室
【氏名】 サウリュース ヨードカシス
【特許出願人】
【識別番号】 503360115
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代理人】
【識別番号】 100093230
【弁理士】
【氏名又は名称】 西澤 利夫
【電話番号】 03-5778-0201
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009911
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0316415

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱によりガラス相転移を示す被加工材料中にレーザー光照射によるレーザー加工パターン形成を行った後に、被加工材料を熱により等方的に収縮させ、形成されたパターンを微細化することを特徴とする微細加工方法。

【請求項 2】

被加工材料がプラスチック材料もしくはプラスチック複合材料であることを特徴とする請求項 1 の微細加工方法。

【請求項 3】

レーザー光がフェトム秒レーザー光であることを特徴とする請求項 1 または 2 の微細加工方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】微細加工方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

この出願の発明は微細加工方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、ナノ加工技術の進展に大きく寄与する、ガラス相転位を利用したレーザー加工による新しい微細加工方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来より、レーザー光を用いての材料の加工が様々な目的、用途の観点から実施されてきており、レーザー光により微細加工についての検討が精力的に進められてきている。

【0 0 0 3】

しかしながら、通常のレーザー光による加工においては回折という加工限界があり、ナノ・マイクロファブリケーションの展開にとっては大きな障害となっていた。

【0 0 0 4】

一方、最近、材料が三次元パターンを形成するその自己組織化挙動を利用したナノ・マイクロファブリケーションへの関心が高まっている（非特許文献 1 - 2）。

【0 0 0 5】

だが、レーザー光を用いる加工において、自己組織化挙動を利用することについては必ずしもその検討は進んでいないのが実情である。

【非特許文献 1】 G.F.Grom, D.J.Lockwood, J.P.McCaffrey, H.J.Labbe, P.M.Fauchet, B.White, J.Diener, D.Kovalev, F.Koch, and L.Tsybeskov, Nature 407, 358(2000).

【非特許文献 2】 B.Q.Wei, R.Vajtai, Y.Jung, J.Ward, R.Zhang, G.Ramanath, and P.M.Ajayan, Nature 416, 495(2002).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

この出願の発明は、以上のような背景から、レーザー加工による回折による加工限界を克服し、三次元パターンの自己組織化挙動を利用してのナノ・マイクロファブリケーションへの展開をも可能とする、新しい微細加工方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 には、熱によりガラス相移転を示す被加工材料中にレーザー光照射によるレーザー加工パターン形成を行った後に、被加工材料を熱により等方的に収縮させ、形成されたパターンを微細化することを特徴とする微細加工方法を提供し、第 2 には、被加工材料がプラスチック材料もしくはプラスチック複合材料であることを特徴とする微細加工方法を、第 3 には、レーザー光がフェムト秒レーザー光であることを特徴とする微細加工方法を提供する。

【0 0 0 8】

以上のとおりのこの出願の発明は、次のような観点からの発明者による検討によってなされたものである。すなわち、プラスチック材料の形状形成は、多くの業界においてルーティンとなっており、日常生活で利用される製品を提供している。シート形成などの一部の形状及び形成プロセスでは、プラスチック材料は、通常、熱浴焼入れされ、圧力をもって薄いシートにされる。他方、溶解したプラスチックが大気圧下で徐々に冷却されると、その結果得られるプラスチックのガラス状構造は急速熱浴焼入れによって得られるものとは大きく異なったものとなる。薄いフィルムの形状に変形された焼入れされた材料の応力緩和は、これを利用して、ナノ・マイクロファブリケーション作業に適用できる可能性がある。

【0 0 0 9】

そこで、この出願の発明者は、シート状に形成されたポリスチレンのガラス転移温度、 T_g 、を超える温度による熱アニーリングをどのように使用してフェムト秒パルスによって材料内部に記録された構造をサイズ変更することができるかについて検討を進め、ポリスチレン・フィルム内部に予め記録されたパターンをサイズ変更するための形状転移プロセスを具体化することができた。この形状転移は、二次元における収縮と第三次元における膨張（体積は保存される）であり、これは、ガラス転移温度、 T_g を超えてポリスチレンをアニーリングすることによって齎される。これによって、その内部にマイクロメートル寸法のパターンがフェムト秒パルス及び光学誘導絶縁破壊の使用によって記録されていたフィルムの横方向の約2倍の収縮及び4倍の軸方向の延伸が惹き起こされる。これらのパターンの変形は、フィルムの顕微鏡的な形状変形に対応していた。形状転移を使用して、また、バルク・ポリスチレンに記録されている回折格子を変形した。これによって、パターンの変形が回折効率におけるその対応する変化によって確認された。ナノファブリケーションへの形状転移プロセスの適用が拡げられる。

【0010】

以上のようなサイズ変更を形状転移と呼ぶことができる。これは、体積を全体として保存しながら、二次元における収縮と第三次元における膨張である。形状転移は、圧縮され熱浴焼入れされたプラスチック中の応力を緩和する熱活性化プロセスである。

【0011】

この出願の発明は以上のような知見に基づいて完成されたものである。

【発明の効果】

【0012】

この出願の発明によれば、レーザー加工による回折による加工限界を克服し、三次元パターンの自己組織化挙動を利用したナノ・マイクロファブリケーションへの展開をも可能とする、新しい微細加工方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0014】

この出願が加工対象とする被加工材料は、上記のとおり熱によりガラス相転移を示すものである。また、レーザー光照射によって、材料中にパターン形成が可能とされるものである。このような被加工材料としては各種のものであってよいが、代表的にはプラスチック材料やガラス材料、あるいはプラスチックを主とする複合材料が挙げられる。

【0015】

被加工材料中へのレーザー光によるパターン形成については、この出願の発明者もすでに提案している方法をはじめとして各種であってよい。なかでも、フェムト秒レーザーを用いた加工方法がナノ・マイクロファブリケーションを展望するためにも有用である。

【0016】

レーザーによりパターン形成した後には加熱による等方的収縮が行われる。これにともなってパターンの微細化が行われることになる。

【0017】

なお、レーザー加工や熱処理については、各種のシステムや手段、装置が用いられてもよい。

【0018】

熱処理については材料のガラス相転移温度が考慮されることになる。

【0019】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく実施の形態を例示説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

【実施例】

【0020】

記録材料として、ウキタ株式会社及びアクリサンデー株式会社から市販されているポリスチレン・フィルムを使用した。両メーカーのポリスチレンは、光の透過、フェムト秒記録及びガラス転移温度が同じであった。ポリスチレンは、固定使用及び造形のため0.2乃至0.4mm厚のA4シートで入手できる。その最も普通の用途は、図1に示してある。0.2mm厚のポリスチレン・フィルム（アクリサンデー社）に描かれたカラー・ピクチャーのミニアチュアを130℃で2分間アニーリングして作った。ポリスチレンのガラス転移温度は、100℃である。T_gを超える温度でのアニーリングによって齎された形状転移によって、サンプルは、横方向に約2.1倍収縮し〔図1（b）〕、軸方向に約4.4倍延伸した〔図1（d）〕。形状転移から結果するそれに対応する体積の変化は、 $V_{\text{after}}/V_{\text{before}} = 1/x \cdot 1/y \cdot z/1 = 99.8\%$ として表され、この式で、x、y及びzは、形状転移後の寸法を形状転移前のそれに対応する寸法の分数で表したものである。使用したポリスチレン・フィルムの厚さを2倍に（0.4mmに）した時、アニーリング後、寸法が12%小さく変化することが観察され、変化の程度は、アニーリング温度及び経過時間に僅かに依存するものであった。

【0021】

この現象、すなわち形状転移を利用して、フェムト秒パルスによってポリスチレン内部に記録されたパターンをサイズ変更した。フェムト秒パルスによって記録されたヴォクセル（3D画素）（ボリューム・エレメント）のサイズは、焦点の横断面より小さい可能性がある。これは、回析の法則及び収差によって決まる。よって、サブマイクロメータ・スケールでヴォクセルの形成されたパターンの形状転移誘導の変化をトレースすることが可能である。

【0022】

f sファブリケーションのレーザー設定は、800nm波長で作動する再生増幅器（スピットファイヤ、スペクトラ・フィジックス社製）及び顕微鏡（オリンパスIX70）を備えたオシレーター（ツナミ）に基づいた。PZTステージ（ポリテックP1）を用いて、予めプログラムされたファブリケーション・パターンに従ってサンプルを走査した。パルス・エネルギーは、約3%〔2乗平均平方根(rms)値〕。レーザー光線は、1.35の開口数(NA)で設定した100^x倍率の顕微鏡対物レンズによってサンプルの内部に焦点を当てた(UplanAPO100^x)。サンプルと対物レンズとの間の直接の接触は、液浸油の助けを借りて達成した。液浸油とポリスチレンとの回析インデックスが略同じであった（ $n \approx 1.52$ ）ので、これによって、収差が最小限にされた。焦点の実際の径は、対物レンズの入口における入射光線のトラッキング率及び光線の線質係数に依存し、正確に評価できる。

【0023】

パルス・エネルギーは、最近報告されている手順に従って固形液浸レンズ(SIL)を用いて電力計（レーザー・スター社OPHIR）によって照射点において直接測定した。焦点における記録放射照度を計算するために、焦点におけるパルス持続時間をグルヌイユ技術によって測定し（スワンプ・オプティックス社）、パルス時間〔半値全幅(FWHM)〕は、周波数分解光学ゲート(FROG)アルゴリズム（フェムトセカンド・テクノロジーズ社）によって検索した。焦点におけるパルス時間は、2%未満のFROG誤差で 225 ± 20 fsであった（更に詳細は、参考文献8に掲げられている）。

【0024】

パルス焦点、記録に使用した“ライト・ペン”、の空間寸法は、スカラー・デバイ理論によって評価した寸法に近接しており、屈折率 $n = 1.5$ の媒体内の収差のない焦点について計算した（軸方向×横方向） $\approx (0.87 \times 0.29) : \mu\text{m}^2$ （FWHMにおいて）であった。ここでは、アポディゼーション関数は、正弦条件に従って選択した。この手法は、無収差対物レンズでは標準的である。焦点における光度は、点像分布関数(PSF)から計算できる。これは、焦点における電界振幅を定めるものである。高開口数レンズの焦点については、PSFは、デバイ理論から見出し得、下記の式によって与えられる：

【0025】

【数 1】

$$E(v, u) = \frac{2\pi i}{\lambda} \exp(-ikz) \int_0^\alpha P(\theta) J_0 \left(\frac{v \sin(\theta)}{\sin(\alpha)} \right) \times \exp \left(\frac{i u \sin^2(\theta/2)}{2 \sin^2(\alpha/2)} \right) \sin(\theta) d\theta, \quad (1)$$

【0026】

この式において、 $v = kr \sin(\alpha)$ 及び $u = 4kz \sin^2(\alpha/2)$ は横方向及び軸方向の夫々の光学座標であり、 $k = 2\pi/\lambda$ は、焦点における波長 λ によって定められる波数であり、 J_0 は、第 1 種のゼロ次ベッセル関数であり、そして、 α は、焦点の半円錐角である。屈折率 η の材料中の開口数は、 $NA = \eta \sin(\alpha)$ であり、 $P(\theta) = \sqrt{\cos(\theta)}$ は、正弦条件 (aplanar focusing) を満足するアポディゼーション関数である。上記の式 (1) による計算の結果を図 2 にプロットした。これは、軸焦点距離が我々の実験条件、すなわち、アスペクト比 $f/u = 3$ の下での FWHM における横方向の焦点距離より約 2.95 倍長いことを示している。

【0027】

単一レーザー・パルスによってポリスチレン中に光学的に記録された空隙の寸法は、電界放射走査電子顕微鏡 (SEM) (JEOL JSM-6700FT) によって測定した。サンプルをバイオマイクログラム (Ultracurt UTC) (の方法によって、ソフトな材料を内部の特徴を変形することなく切断することができる) によってスライスした後、厚さ数ナノメートルの Pt フィルムを蒸発せしめてこれを SEM で観察した。この切断方法は、SEM 画像における何らかのアーチファクトの原因を成す故に採用しないことにした。参考として、アニーリング後のサンプルも照射し、フェムト秒パルスによって記録されたヴォクセル (ボリウム・エレメント) の典型的な形態及びサイズを観察した。これらの結果は、図 3 に要約して示してある。ここでは、記録光線伝播に沿った横断面を調べた。空隙が焦点において形成された。これらの空隙は、我々がポリメチルメタクリレート内部において観察した通り、変位された材料の高密度クラディングによって囲まれている筈である。

【0028】

単一フェムト秒パルスによる空隙形成のメカニズムは、次の通りである：絶縁破壊において、材料の高導電 (金属性) 状態がパルス・フロントの通過中に形成される時に、それに引き続いてのパルス・エネルギーがその材料の表皮厚さに焦点において吸収される。その吸収されたエネルギーは、結合エネルギーを凌駕し、高圧気相プラズマを形成するに十分であり、これが空隙の究極的な創造の原因となる。

【0029】

ポリスチレン・サンプルの横方向の収縮と軸方向の膨張が顕微鏡的に観察された結果に正確に従うことが確認された [図 1 (a) 乃至 1 (c)、矢印で記された転移]。すなわち、同じサイズ変更の比率がサンプルの外周に観察された。ポリスチレン中の光誘導損傷閾値 (LIDT) $1.25 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ に近接した強度において記録された空隙の寸法は、直径が約 $0.25 \mu\text{m}$ 、長さが $1 \mu\text{m}$ であった。パルス・エネルギーによる LIDT は、 8.5 nJ であり、そのフルエンスは、 4.5 J/cm^2 であり、放射照度は、 20 TW/cm^2 (FWHM) であった。形状転移は、空隙の断面を大きくは変えないことが認められた [図 3 (b) 及び図 3 (d)]。他方、空隙内の距離は、顕微鏡的な縮尺に正確に従っていた (図 1)。形状転移が体積を保存し、光の透過が変わらないことが認められたので (誤差 10% 未満内)、我々は、材料の屈折率及び光吸収係数が何れも影響を受けなかったと考えられる。これは、形状転移の前後で密度が一定のままであったという事実の故である。よって、未処理のポリスチレンとアニーリング後のポリスチレンとで記録された空隙の寸法を比較することは有益である。アニーリング後のポリスチレンを記録したところ [図 3 (c) 及び 3 (f)]、パルス・エネ

ルギーが約 $1.25 \times / \text{LIDT}$ の時、 $10 \mu\text{m}$ 深さでの $0.92 \times 0.36 \mu\text{m}^2$ 断面の内部空隙をもった（その対応のアスペクト比は、 $f_u=2.6$ ）ヴォクセルと判明した。記録されたヴォクセルのこれらの寸法は、デバイ理論から誘導された焦点サイズに比較的近接している（図2）。他方、ポリスチレンに記録された空隙のアスペクト比は、 $f_u=4$ であり〔図3（b）〕、それが、アニーリング後、4.7〔図3（d）〕に上昇した。これらの値は、焦点の予想されたアスペクト比よりかなり大きい。

【0030】

アニーリング前のポリスチレンに記録された空隙の f_u 値が比較的大きいことは、絶縁破壊中の局所的な加熱によって説明でき、即ち、これによって、形状転移が局部化された仕方で発生させられたと説明できる。LIDTにおけるパルス当たりの記録力がガラス状の材料の場合に1乃至2MWである自己収束の臨界力より遥かに低い38KWしかないことは注目し得る。これは、このレーザー記録が直接的なレーザーの書き込み(direct laser writing)であると考えられる所以である。すなわち、材料の光変性が焦点における光密度分布の割合に近接して従うことが予想できるということである。理想的な焦点と比較して空隙のアスペクト比が若干大きいのは、1つには、収差によって惹き起こされる可能性があるが、パルス伝播の非線形の効果によっては惹き起こされない。

【0031】

形状転移プロセスを適用して、走査されたフェムト秒パルスによってポリスチレン中に記録された回析格子のサイズを変更した。回析のゼロ番目及び1次への強度を測定した。図4は、この実験回析効率（四角）と計算による回析効率（曲線）とを示している。回析効率は、下記の式によるマルチスリットのそれとして計算した：

【0032】

【数2】

$$\frac{I}{I_i} = \left(\frac{\sin \beta}{\beta} \right)^2 \left(\frac{\sin(N\gamma)}{N \sin \gamma} \right)^2, \quad (2)$$

【0033】

この式で、 I_i 及び I は、夫々、入射光と透過光との強度であり、 N は、スリットの数であり、相パラメーター $\beta = 1/2kb \sin \theta$ 及び $\gamma = 1/2kb \sin \theta$ は、開口長 b 、周期 h 、波動ベクトル $k = 2\pi/\lambda$ 、波長 λ 及び回析角 θ によって決定される。式（2）は透過格子の回析効率の角度依存度を記述しているので、この理論的なシミュレーションは、それがポリスチレンに記録された格子からの回析に適用される時にのみ定量的なモデルとなると考えられる。形状転移でのコアにおける約 $0.3 \mu\text{m}$ 空隙を有する $2.5 \mu\text{m}$ 周期格子の収縮は、理論的な曲線が式（2）によって10スリット格子について計算された場合の回析効率（図4）を測定することによって定性的に確認された。ここで見られる通り、格子周期の2倍の減少が回析効率を増大せしめ、理論から予想される通り、回析角も約2倍高かった。この実験は、低コストのポリスチレンで行なったが、この原理を確認しており、形状転移が光通信用途に有用であり得ることを実証している。

【0034】

フェムト秒レーザー・ファブリケーションは、先に我々が報告した通り、約 $0.4 \mu\text{m}$ の断面寸法を有する空隙及びチャンネルをポリメチルメタクリレートにおいて記録する能力がある（Appl. Phys. A77, 371(2003)）。よって、約100nmの特徴寸法を有する重合物のナノ微細構造化がフェムト秒マイクロファブリケーションに手の届くところにあると期待できる。加えて、この出願の発明による形状転移は、更に、記録された空隙のパターンを

変形することを可能とすると期待される。

【0035】

たとえば以上詳しく例示説明したとおり、ポリスチレンをガラス転移温度を超える温度でアニーリングすることによってポリスチレンに記録されたパターンのサイズを変更することができる。これを形状転移現象と呼ぶことができる。ポリスチレンに記録された空隙の寸法は、形状転移後もほぼ変わらないことが認められた。この現象は、プラスチック材料のナノ・マイクロファブリケーション構造化に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】（カラー）材料をガラス転移温度を超える温度でアニーリングすることによって誘導された形状転移によるポリスチレン（アクリサンデー株式会社）に描かれたピクチャーのダウンサイジングを例示した図である。130℃で2分間の熱処理前の絵（a）、（c）及び熱処理後の（b）、（d）は、（a）、（b）及び（c）、（d）と同じ縮尺で示されている。尺度上の最も小さな目盛りは、0.5mmであった。

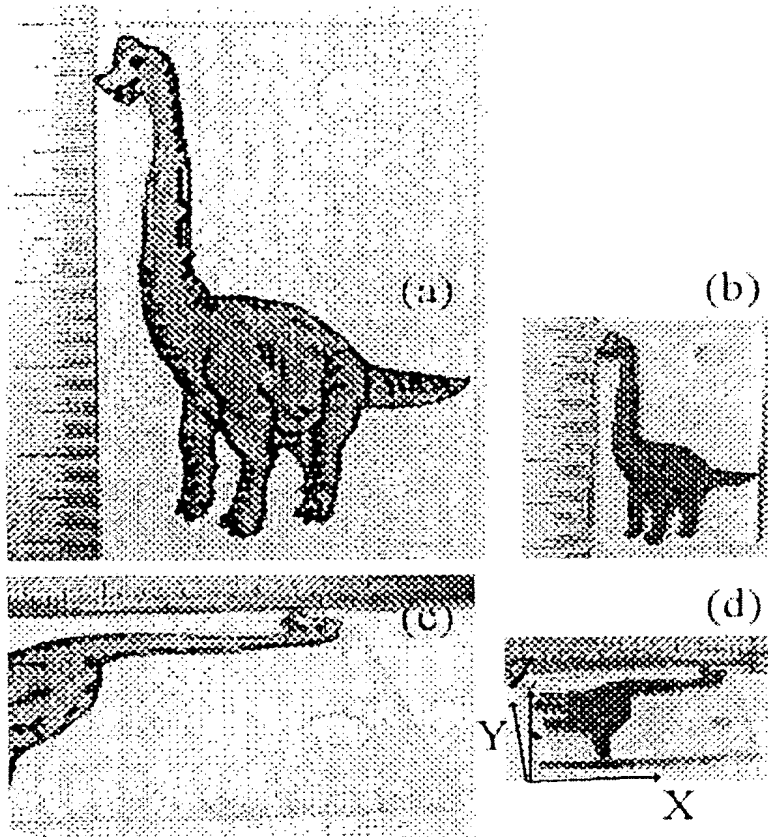
【図2】（カラー）（a）aplanatic 対物レンズNA=1.34の焦点における正規化光度分布 $I = |E(v, u)|^2$ [式(1)] を示した図である。この寸法は、 λ の単位をもって与えられる。等表面(isosurface)（灰色で示されている）の光度閾値は、1%に設定した。（b）横方向光学座標 v 及び軸方向光学座標 a に対してプロットした I の横方向及び軸方向の断面図である。

【図3】0.2mm厚のポリスチレン・フィルム（アクリサンデー株式会社）のSEM側面画像図である。（a）、（b）は、記録後、（c）、（d）は、その後のアニーリングで処理、及び（e）、（f）は、アニーリング処理後の材料に記録された後。記録の放射照度は、約1.25×LIDTであった。アニーリングは、135℃で100秒間行なった。縮尺目盛りは、1 μ mに等しい。

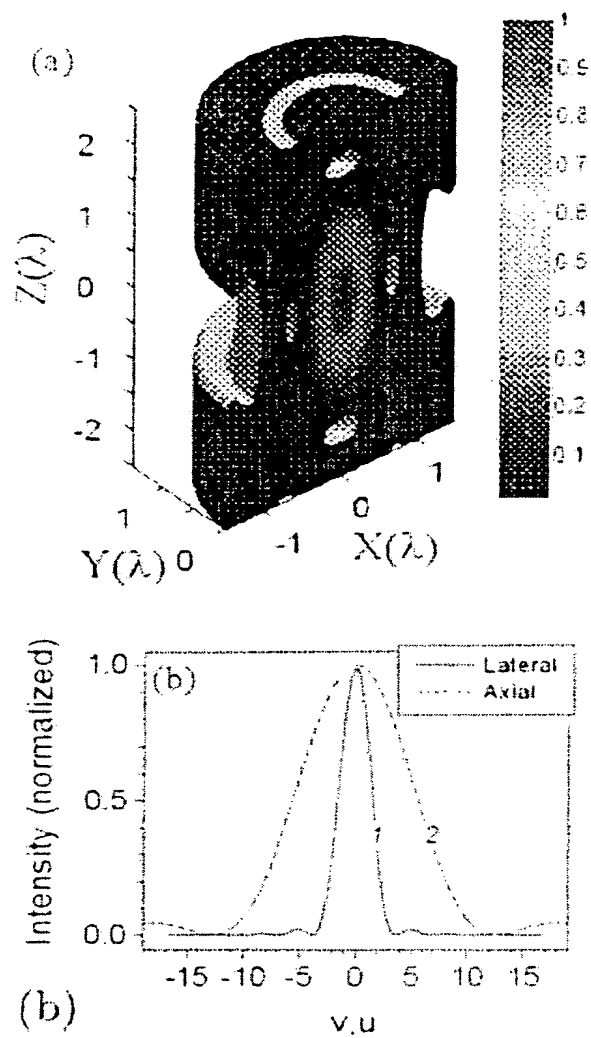
【図4】（カラー）（a）波長 $\lambda = 532\text{nm}$ の場合の回析効率、 η 、対回析角、 θ [式(2)参照] について、理論的データ及び実験データを格子についてプロットした図である：（1）記録されたもの及び（2）形状転移後。実験的効率は、 $\eta = (I_1 / (I_1 + I_0))$ （この式で I_1 及び I_0 はゼロ番目及び第1次に回折された光度である）として計算した。（b）白色光反射の下で撮った $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 構造の画像図である。

【書類名】 図面

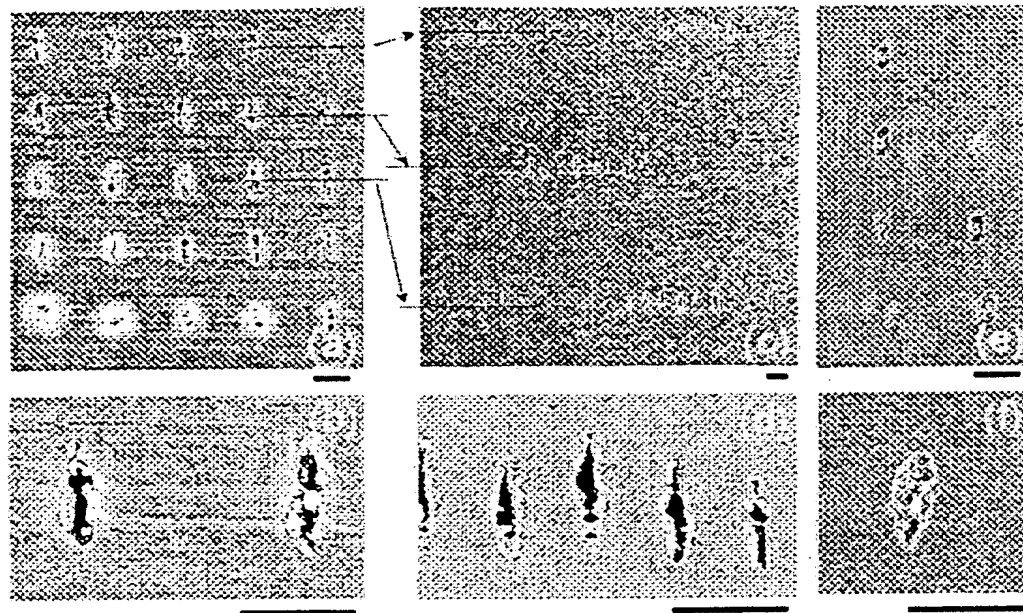
【図 1】



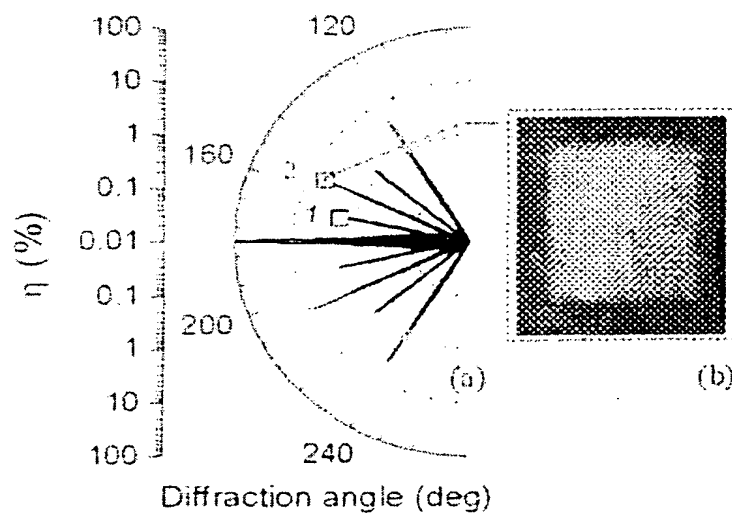
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レーザー加工による回折による加工限界を克服し、三次元パターンの自己組織化挙動を利用したのナノ・マイクロファブリケーションへの展開をも可能とする、新しい微細加工方法を提供する。

【解決手段】 熱によりガラス相転移を示す被加工材料中にレーザー光照射によるレーザー加工パターン形成を行った後に、被加工材料を熱により等方的に収縮させ、形成されたパターンを微細化する。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 0 9 9 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 3 3 6 0 1 1 5]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 新規登録
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
氏 名 独立行政法人 科学技術振興機構

2. 変更年月日 2 0 0 4 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
氏 名 独立行政法人 科学技術振興機構